Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat auf cyanaktivierte Methylenverbindungen

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Hermann Rempfler
aus Appenzell (Schweiz)

Basel 1970

Druck durch BDV Basel

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0004

Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat auf cyanaktivierte Methylenverbindungen

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Hermann Rempfler
aus Appenzell (Schweiz)

Basel 1970

Druck durch BDV Basel

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Genehmigt von der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der

Herren Professoren H. Balli

C.A. Grob

Basel, den 30. Juni 1970

Prof. Dr. S. Fallab

Dekan

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Theoretischer Teil 1
Anmerkungen 1
1.1. Einleitung und Problemstellung 2
1.2. Darstellung von α-Cyandiazoverbindungen durch Diazogruppenübertragung 5
1.2.1. Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril 8
1.2.2. Diazocyanmethyl-phosphonsäure-diäthyl-ester 8
1.2.3. Diazo-cyanessigsäure-äthylester 9
1.2.4. Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester 10
1.2.5. Diazo-cyanacetamid 10
1.2.6. Diazo-p-toluyl-acetonitril 12
1.2.7. α-Diazo-α-cyan-aceton 13
1.2.8. Pyridyl-(4)-diazo-acetonitril 14
1.3. Diazogruppenübertragung mit Folgereaktionen intermediär entstandener Diazoverbindungen 15
1.3.1. 1,1,4-Tricyano-4-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2,3-diaza-butadien-1,3 15
1.3.2. α,α'-Dicyano-4,4'-diaza-stilben 20
1.3.3. 4-Cyano-(1.2.3.)-triazolo-(1,5a)-pyridin 20
1.3.4. 1,2-Dicyano-1-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2-phenylazo-äthen 21
1.4. Versuche zur Diazogruppenübertragung auf: 26
1.4.1. Cyanmethyl-diphenylphosphinoxid 26
1.4.2. p-Nitro-benzylcyanid 26
1.4.3. Cyanessigsäure 26
1.4.4. Cyanmethyl-triphenyl-phosphonium-chlorid 27
1.5. Triphenylphosphazine der Diazoverbindungen 28
1.5.1. Darstellung der Triphenylphosphazine 28
1.5.2. Spaltung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-triphenylphosphazins 30
1.6. Untersuchung der cis-trans Isomerie bei α-Diazoketonen 30
1.7. IR-Spektren der α-Cyan-diazoverbindungen 33
1.8. Zusammenfassung 38

2. Experimenteller Teil 40
Anmerkungen 40
2.1. Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril 41
2.2. Diazocyanmethyl-phosphonsäure-diäthyl-ester 41
2.3. Diazo-cyanessigsäure-äthylester 42
2.4. Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester 43
2.5. Diazo-cyanacetamid 43
2.6. Diazo-p-toluyl-acetonitril 44
2.7. α-Diazo-α-cyan-aceton 45
2.8. Pyridyl-(4)-diazo-acetonitril 45
2.9. 1,1,4-Tricyano-4-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2,3-diaza-butadien-1,3 46
2.10. α,α'-Dicyano-4,4'-diaza-stilben 47
2.11. 4-Cyano-(1.2.3.)-triazolo-(1,5a)-pyridin 47
2.12. 1,2-Dicyano-1-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2-phenylazo-äthen 48

3. Literaturverzeichnis 49

Diese Arbeit wurde im Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.H.Balli vom Dezember 1967 bis Mai 1970 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H.Balli,
danke ich ganz besonders für die Themenstellung, die fördernden Anregungen und die stete Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Den Firmen Ciba AG, J.R. Geigy AG und Sandoz AG danke ich für die Gewährung eines Stipendiums vor meiner Assistententätigkeit, sowie für die Ausführung der Elementaranalysen und die Aufnahme von Spektren.

Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. Pascual vom phys.-chem. Institut der Universität Basel und Herrn K.Aegerter vom Institut für organische Chemie der Universität Basel für die Aufnahme von Spektren.

1. Theoretischer Teil

Anmerkungen

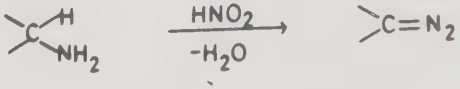
Unterstrichene arabische Zahlen im Text verweisen auf Formeln, arabische Zahlen in runden Klammern auf Reaktionsschemata und Gleichungen, arabische Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen Literaturhinweise.

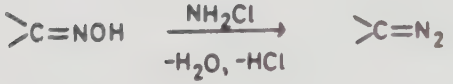
Die Literatur wurde berücksichtigt, soweit sie in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie - einschliesslich des 1. und 2. Ergänzungswerkes-, in den Chemical Abstracts bis Ende 1968 und in den Chemical Titles bis Heft 4 1970 referiert war.

1.1. Einleitung und Problemstellung

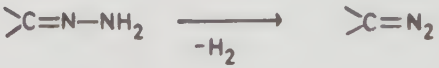
Aliphatische Diazoverbindungen können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. Diese Wege lassen sich in vier Gruppen einteilen [1],[2]:

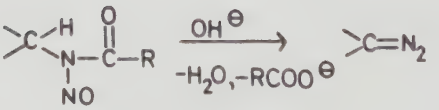
a) Durch Kondensation kann man Verbindungen, die am späteren Diazo-C-Atom bereits einen N-Substituenten besitzen, in Diazoverbindungen überführen.

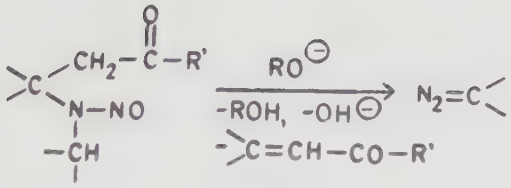


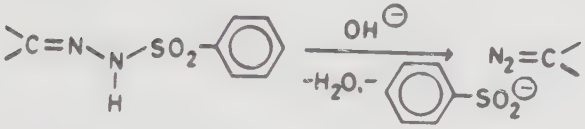


b) Verbindungen, die am späteren Diazo-C-Atom bereits zwei benachbarte N-Atome besitzen, können durch Spaltung oder Oxydation in Diazoverbindungen überführt werden.

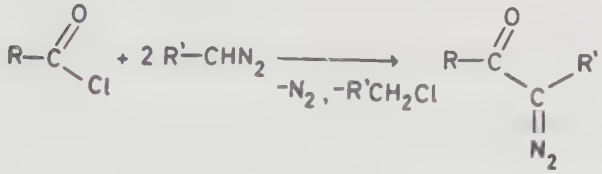




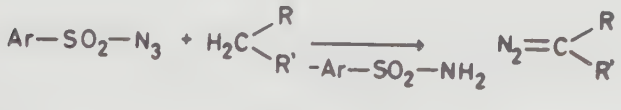


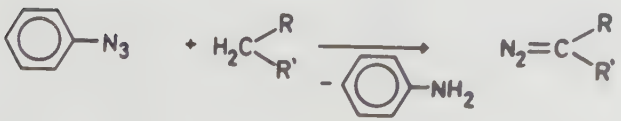


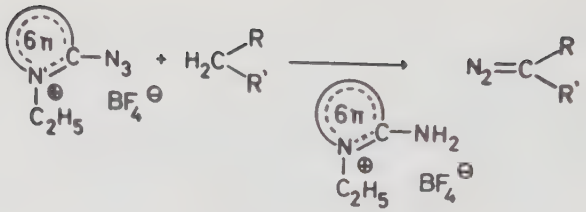
c) Die Reaktion von Säurechloriden mit bereits vorhandenen Diazoverbindungen führt zu α-Diazoketonen.



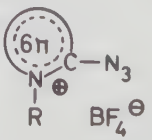
d) In Verbindungen, die eine aktive Methylengruppe enthalten, kann durch Diazogruppenüberträger die Diazogruppe eingeführt werden.







Nachdem bereits O.DIMROTH 1910 [3] durch Umsetzung von Phenylazid mit Malonsäure-diamid Diazomalonsäure-diamid hergestellt hatte, verwendeten T.CURTIUS und W.KLAVEHN [4] p-Toluolsulfonsäureazid (p-Tosylazid) als Diazogruppenüberträger auf Malonsäure-dimethylester und isolierten Diazomalonsäure-methylester-N-tosyl-amid. Wahrscheinlich ohne Kenntnis dieser Arbeiten stellten DOERING und DE PUY [5] Diazocyclopentadien durch Diazogruppenübertragung mit p-Tosylazid auf Cyclopentadienyl-lithium her. Seither wird die Diazogruppenübertragung sehr häufig zur Darstellung von Diazoverbindungen verwendet, da sie gegenüber den andern Methoden den Vorteil hat, dass die Ausgangsverbindungen meist sehr einfach herzustellen sind [1][6]. Die Uebertragung mit Phenylazid, Arylsulfonsäureaziden und Carbonsäureaziden wird in Gegenwart einer starken Base durchgeführt. Dabei gehen entstandene Diazoverbindungen sehr häufig Folgereaktionen ein, da viele Diazoverbindungen basenempfindlich sind oder rasch mit vorhandener Methylenverbindung kuppeln. Bei Verwendung der von H. BALLI [7] hergestellten Azidinium-Salze der allgemeinen Formel 1 kann man Uebertragungen in saurem bis neutralem Milieu durchführen, sodass Folgereaktionen vielfach vermieden werden können [8][9][10].

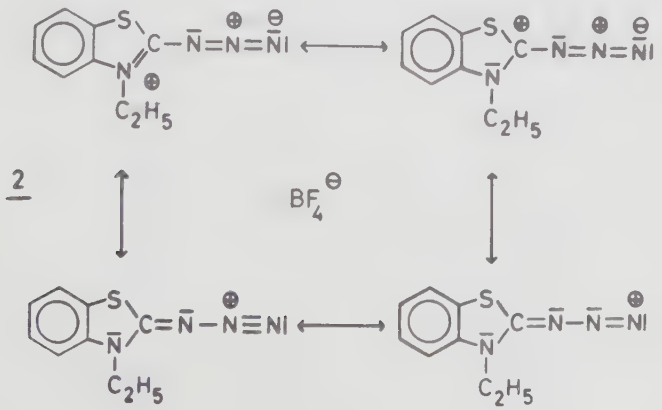


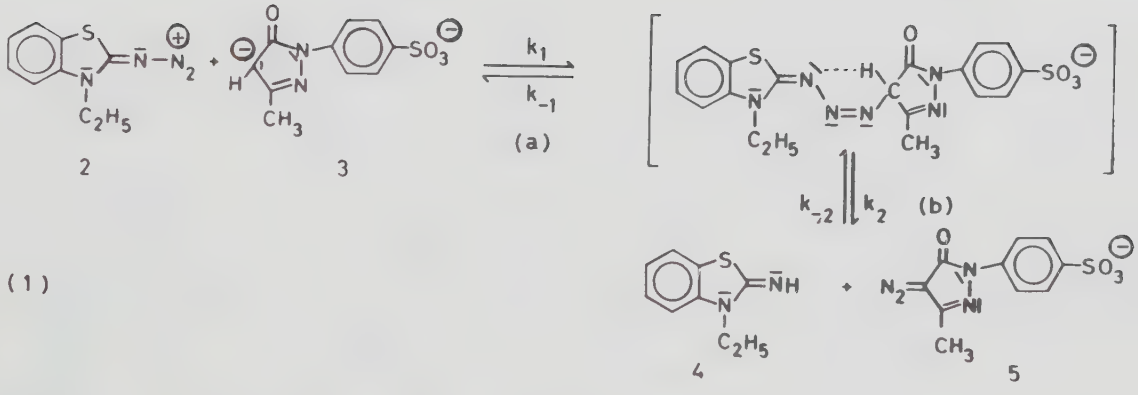
1

α-Cyan-diazoverbindungen sind von grossem Interesse im Hinblick auf 1,3-dipolare Additionen und die thermische oder photochemische Erzeugung von Cyancarbenen. Bisher sind erst wenige α-Cyan-diazoverbindungen bekannt [8][11] [12][13][14], da die Diazogruppenübertragung mit Arylsulfonsäureaziden [15] und Carbonsäureaziden [16] nicht zu den erwarteten Diazoverbindungen führt. Bei Anwendung anderer Methoden sind die Ausgangsverbindungen schwer herzustellen.
Ziel dieser Arbeit ist es, diese Lücke zu schliessen und α-Cyan-diazoverbindungen leicht zugänglich zu machen. Um eine möglichst breite Basis zu erhalten, wurden Methylenverbindungen als Ausgangssubstanzen gewählt, die nebst der Cyangruppe verschiedene weitere aktivierende Substituenten besitzen.

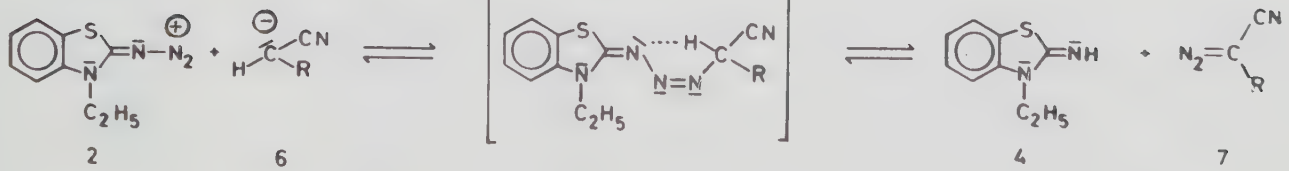
1.2. Darstellung von α-Cyan-diazoverbindungen durch Diazogruppenübertragung

Das als Diazogruppenüberträger verwendete 2-Azido-3-äthylbenzthiazolium-fluoroborat 2 muss nach seiner Reaktivität als mesomeres Salz verschiedener Grenzstrukturen formuliert werden [17].





(1)

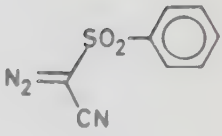


"Harte Basen" wie das Hydroxidion, Wasser, Alkohole, Amine greifen bevorzugt das der Azidogruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit Carbeniumion-Charakter an, während "weiche Basen" wie Cyanid, Arylsulfinat, Anionen C-H acider Verbindungen den γ-Stickstoff der Azidogruppe angreifen [8][9][18]. Der Mechanismus der Reaktion von 2 mit C-H aciden Verbindungen wurde für 1-(p-Sulfophenyl)-3-methylpyrazol-5-on 3 eingehend untersucht [19][20]. Dabei erwies sich die Ionenreaktion (1 a) als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Analogiegründe lassen auch für C-H acide Verbindungen, die durch die Cyangruppe aktiviert werden, die Postulierung dieses Reaktionsmechanismus zu.

Die beiden Reaktionspartner wurden bei allen Uebertragungen im Molverhältnis 1:1 eingesetzt. Als Ende der Reaktion wurde der Zeitpunkt angenommen, an dem kein 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat mehr vorhanden war. Er wurde bestimmt, indem ein Tropfen des Reaktionsgemisches mit Natriumacetat und 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on in Dimethylformamid versetzt wurde. Solange noch 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat vorhanden war, bildete sich der Farbstoff 1,1'-Bis-phenyl-3,3'-dimethyl-(4,4'-azopyrazol-5-on) [18]. Dieser wurde identifiziert durch Dünnschichtchromatographie neben einer authentischen Probe.

Bei chromatographischer Auftrennung der Reaktionsgemische wurde die entstandene Diazoverbindung jeweils durch Kupplung mit alkalischer, wässrig-methanolischer Phloroglucinlösung nachgewiesen.

1.2.1. Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril 8

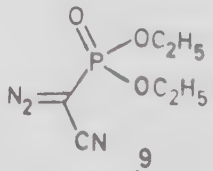


8

Phenylsulfonyl-acetonitril [22], in Wasser/Methanol oder Aethanol gelöst, reagiert nicht mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2. Erhöhung des pH durch Zugabe von Phosphatpuffer nach BATES setzte die Reaktion in Gang. Das Gemisch wurde nach beendeter Reaktion mit Aether extrahiert und der Aetherextrakt auf einer Kieselgelsäule mit $CHCl_3/CCl_4$ 3:1 aufgetrennt. Zur Optimierung der Ausbeute an Diazoverbindung wurden pH und Temperatur variiert. So erhielt man bei pH 5 - 6 und 40° eine Ausbeute von 35%, bei pH 4 - 5 und 50 - 60° sogar eine solche von 55%. Nebenprodukte wurden nicht isoliert und untersucht.

Die Struktur von 8 wird bestätigt durch das IR-Spektrum, die Elementaranalyse und die Elementaranalyse des Triphenylphosphin-Derivates.

1.2.2. Diazocyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester 9

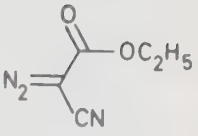


9

Aus der Reaktion von Cyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester [23] mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 in Wasser/Aethanol konnte keine Diazoverbindung isoliert, 2 aber fast quantitativ zurückgewonnen werden. Wurde die Lösung jedoch während der ganzen Reaktionszeit mit verdünnter Natronlauge bei pH 6 - 7 gehalten, konnte 9 mit Aether aus dem Reaktionsgemisch ausgeschüttelt werden. Die Reinigung auf einer Kieselgelsäule mit $CHCl_3$ ergab 20% der Diazoverbindung 9 als schwach gelbe Flüssigkeit. Diese zersetzt sich leicht, so dass keine guten Analysenresultate erzielt wurden. Die Struktur von 9 wird bewiesen durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse des Triphenylphosphin-Derivates.

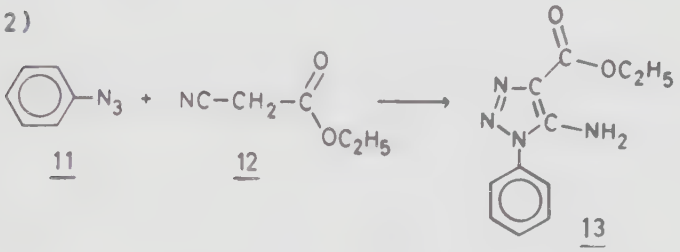
1.2.3. Diazo-cyanessigsäure-äthylester 10

Bei der Reaktion (2) von Phenylazid mit Cyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat erhielt O.DIMROTH [24][25] 1-Phenyl-5-amino-(1.2.3.)-triazol-4-carbonsäure-äthylester 13.



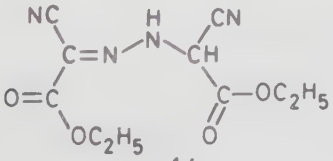
10

(2)



11 12 13

Die Diazogruppenübertragung mit p-Tosylazid [1][15][26] auf Cyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natrium- oder Kalium-äthylat ergab 14. Intermediär entsteht dabei die Diazoverbindung 10, die aber sofort mit noch vorhandener Methylenverbindung kuppelt und deshalb nie gefasst werden konnte.



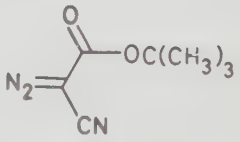
14

E.CIGANEK stellte Diazo-cyanessigsäure-methylester her durch Oxydation von Mesoxalsäure-äthylester-nitril-hydrazon mit Blei(IV)acetat [14].
2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 reagierte in Wasser/Methanol nicht mit Cyanessigsäure-äthylester 12. Erst bei Zugabe von Phosphatpuffer nach BATES bildete sich bei 40° Diazo-cyanessigsäure-äthylester 10. Der

Aetherextrakt des Reaktionsgemisches wurde auf einer Kieselgelsäule mit $CHCl_3/CCl_4$ 3:1 aufgetrennt und 10 als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten, die selbst bei längerem Kühlen auf -79° nicht kristallin wurde. Da vorsichtshalber auf eine Destillation verzichtet wurde, konnte kein analysenreines Produkt erhalten werden. Die Struktur von 10 wird bewiesen durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse des Triphenylphosphin-Derivates.

1.2.4. Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester 15

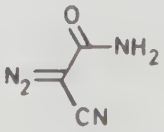
Cyanessigsäure-tert.butylester [27] setzt sich in Wasser/Aethanol bei Zugabe von Phosphatpuffer nach BATES mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 in guter Ausbeute zur Diazoverbindung 15 um. Durch Säulenchromatographie wurde 15 aus dem Aetherextrakt isoliert, konnte aber nicht analysenrein erhalten werden. Die Struktur von 15 wird bewiesen durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse des Triphenylphosphin-Derivates.



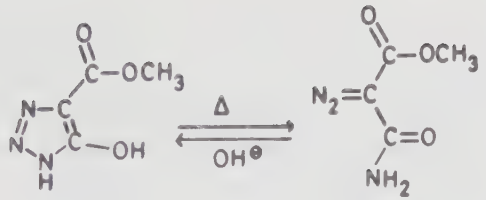
15

1.2.5. Diazo-cyanacetamid 16

O.DIMROTH [28] fand, dass zwischen 5-Hydroxy-(1.2.3.)-triazol-4-carbonsäure-methylester und Diazomalonsäure-methylester-amid in Aethanol ein Gleichgewicht (3) besteht. Beim Schmelzen der Substanz ging sie ganz in 18 über, mit Natriumäthylat oder Natriumhydroxid in Alkohol ganz in das Natriumsalz von 17. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde reines 17 erhalten.

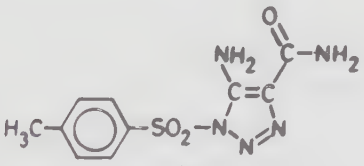


16

(3) 

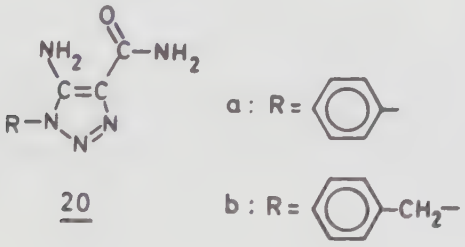
17 18

Bei der Umsetzung von Cyanacetamid mit p-Tosylazid in Gegenwart von Kaliumäthylat in Aethanol wurde ein 1:1 Addukt von p-Tosylazid und Cyanacetamid erhalten [15]. Diesem wurde ursprünglich die Struktur 19 zugeschrieben.



19

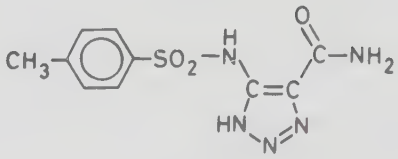
Denn die Umsetzung von Phenylazid [29] resp. Benzylazid [30] mit Cyanacetamid ergab 1-Phenyl-4-carbamido-5-amino-(1.2.3.)-triazol 20a resp. 1-Benzyl-4-carbamido-5-amino-(1.2.3.)-triazol 20b.



20

In Analogie dazu wurde die Struktur 19 angenommen.

In späteren Arbeiten wurde dann aber die Struktur 21 bewiesen [31][32].

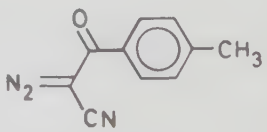


21

Bei der Reaktion von Cyanacetamid in Methanol/Wasser bei pH 5 mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat entstand in geringer Ausbeute Diazo-cyanacetamid 16. Es wurde mit Aether aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und aus $CHCl_3$ umkristallisiert. Die Substanz war stark lichtempfindlich, sodass die Elementaranalysen schlechte Resultate ergaben. Die Struktur 16 wird bewiesen durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse des Triphenylphosphin-Derivates.
Das Arbeiten in saurem Milieu ermöglicht es also, Diazocyanacetamid 16 herzustellen, ohne dass es sich zum Triazol isomerisiert.

1.2.6. Diazo-p-toluyl-acetonitril 22

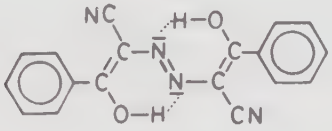
22 wurde analog zu ω-Cyan- ω-diazoacetophenon dargestellt [10]. Die Reaktion von p-Toluyl-acetonitril [33] in Aethanol/Wasser mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 ergab in guter Ausbeute 22, das mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wurde.



22

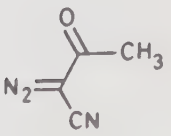
Die Trennung auf einer Kieselgelsäule mit $CHCl_3$ ergab ein analysenreines Produkt. Die Struktur 22 wird durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse bewiesen.
Die Reaktion des Kaliumsalzes von ω-Cyan-acetophenon mit

p-Tosylazid führte zu 23, welches das Kupplungsprodukt des intermediär entstandenen ω-Diazo- ω-cyanacetophenons mit ω-Cyanacetophenon ist [15][34]. Die Diazoverbindung konnte nie gefasst, die Kupplungsreaktion nicht unterdrückt werden.



23

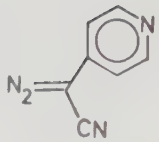
1.2.7. α-Diazo- α -cyan-aceton 24



24

D.STADLER [15] erhielt bei der Reaktion von p-Tosylazid mit dem Natriumsalz des Cyanacetons kein 24. Als einziges Produkt konnte er p-Tosylamid isolieren. Cyanaceton wurde durch Decarboxylierung von α-Cyan-acetessigsäure in Wasser hergestellt [35].Ohne Cyanaceton zu isolieren, da es leicht polymerisiert, wurde zur Lösung Aethanol und 2-Azido-3-äthylbenzthiazolium-fluoroborat 2 zugegeben. 24 wurde mit Aether extrahiert und durch Tieftemperaturkristallisation aus Aether gereinigt. Die NMR- und IR-Spektren sowie die Elementaranalyse beweisen die Struktur 24.

1.2.8. Pyridyl-(4)-diazo-acetonitril 25



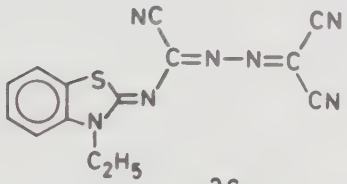
25

Die Diazogruppenübertragung auf Pyridyl-(4)-acetonitril [36] mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 in Methanol/Wasser gibt in guten Ausbeuten 25. Dieses ist stark licht- und wärme-empfindlich. Deshalb wurde die Uebertragung im abgedunkelten Gefäss bei 0 bis + 5°C durchgeführt, das Reaktionsgemisch mit Aether extrahiert und der Aether bei höchstens 20° Badtemperatur im Vacuum fast ganz abgedampft. Der braune Rückstand wurde sofort mit $CHCl_3$ über eine Kieselgelsäule getrennt. Dabei konnte 25 fast rein erhalten werden. Durch Schütteln mit Aktivkohle in $CHCl_3$ wurde 25 zwar dünnschichtchromatographisch rein erhalten, ergab aber infolge der grossen Wärme- und Licht-Empfindlichkeit bei der Elementaranalyse nur schlechte Resultate. Die Struktur wird belegt durch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse des Triphenylphosphin-Derivates.

1.3. Diazogruppenübertragung mit Folgereaktionen intermediär entstandener Diazoverbindungen

Bei der Diazogruppenübertragung auf einige Cyanmethylverbindungen konnten die entsprechenden Diazoverbindungen nicht isoliert werden. Die entstandenen Diazoverbindungen waren im jeweiligen Reaktionsmilieu nicht stabil und reagierten weiter. Aufgrund der Folgeprodukte muss aber angenommen werden, dass intermediär Diazoverbindungen entstanden sind.

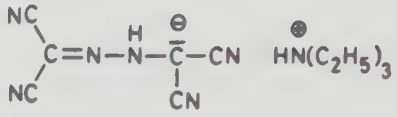
1.3.1. 1,1,4-Tricyano-4-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2,3-diaza-butadien-1,3 26



26

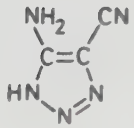
Dicyan-diazomethan wurde von E.CIGANEK dargestellt durch Oxydation des Mesoxalsäure-dinitril-hydrazons mit Blei(IV)-acetat [12]. Der Arbeitskreis von J.-P.FLEURY untersuchte die Möglichkeiten einer Diazogruppenübertragung auf Malonsäure-dinitril mit verschiedenen Aziden [16][37]. Dabei wurde je nach verwendetem Azid und Reaktionsmilieu entweder ein Angriff des Carbanions von Malonsäure-dinitril am α-ständigen C-Atom zur Azidogruppe oder am Endstickstoff der Azidogruppe festgestellt.

Mit Triäthylamin als Base im Reaktionsmilieu wurde meist 27 isoliert.

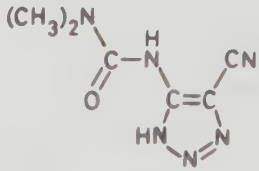


27

Bei der Reaktion von tert.Butyl-azido-formiat mit Malonsäure-dinitril in Wasser mit Natriumcarbonat als Base entstand 4-Cyano-5-amino-(1.2.3.)-triazol 28. Die Reaktion von N-Dimethyl-carbamoyl-azid mit Malonsäure-dinitril unter den gleichen Bedingungen ergab 29.

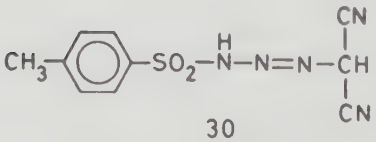


28

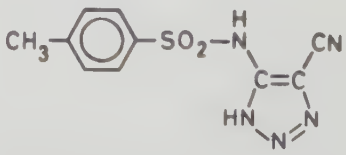


29

Malonsäure-dinitril in Aethanol und Natriumäthylat ergab mit p-Tosylazid ein 1:1 Addukt, dem die lineare Struktur 30 zugeschrieben wurde [37]. Aus keiner der obigen Reaktionen konnte Dicyandiazomethan isoliert werden.
Der Arbeitskreis von M.REGITZ versuchte ebenfalls Dicyandiazomethan durch Diazogruppenübertragung mit p-Tosylazid auf Malonsäure-dinitril herzustellen [1][15][31]. Statt dessen wurde ein 1:1 Addukt von Malonsäure-dinitril und p-Tosylazid isoliert. Für dieses Addukt wurde die Struktur 31 nachgewiesen.



30



31

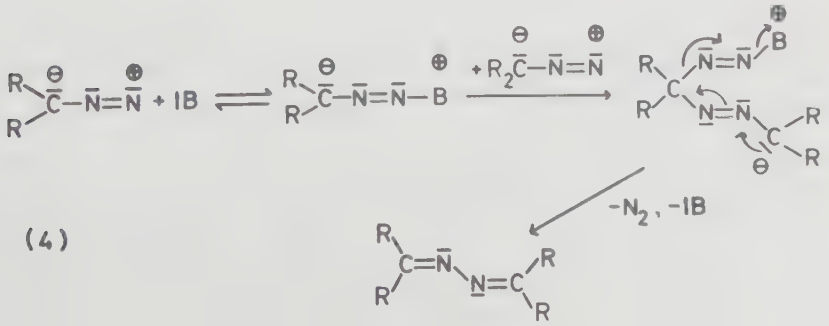
Es wurde nun versucht, Dicyandiazomethan herzustellen durch Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 auf Malonsäure-dinitril. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte aber nur eine Verbindung der Bruttoformel $C_{14}H_9N_7S$ isoliert werden.

Das NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein Multiplett von 4 Protonen bei 7.5 - 8.0 ppm, ein Quadruplett von 2 Protonen bei 4.75 ppm mit J = 7 cps und ein Triplett von 3 Protonen bei 1.55 ppm mit J = 7 cps. Die 4 aromatischen Protonen können dem Benzolring des Benzthiazols, die 5 übrigen Protonen einer N-Aethylgruppe zugeordnet werden. Man darf annehmen, dass das 3-Aethyl-benzthiazol-System vorhanden ist, zumal der in der Elementaranalyse gefundene Schwefel nur aus dem Benzthiazol stammen kann.

Die Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ ergab ein Molgewicht von 309. Dies spricht für ein Monomeres der Summenformel $C_{14}H_9N_7S$ (MG. 307.3).

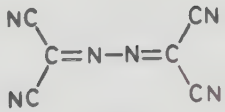
Im IR-Spektrum kann die Bande bei 2230 cm^{-1} einer C≡N Schwingung, die Bande bei 1595 cm^{-1} aromatischen C=C Streckschwingungen, die breite Bande bei 1530 cm^{-1} einer cyclischen, konjugierten C=N Schwingung zugeordnet werden. Somit ist der 3-Aethyl-benzthiazolon-2-imin-Rest gesichert. Es bleibt noch die Struktur des C_5N_5 - Restes abzuklären.

Aus Diazoverbindungen können sich unter Basenkatalyse Azine bilden. H.REIMLINGER schlug den Mechanismus (4) vor [38].



(4)

Aus Dicyandiazomethan ergibt sich demnach das Azin 32.



32

Nach M.REGITZ lässt sich bei symmetrischen Azinen, die nebst der Cyangruppe noch die p-Nitrophenylgruppe - einen andern Substituenten 2. Ordnung - besitzen, eine Cyangruppe sehr leicht durch primäre oder sekundäre Amine substituieren [39]. Bei Gegenwart von Aminen lässt sich das unsubstituierte symmetrische Azin nicht isolieren.

Bei Diazogruppenübertragungen mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 entsteht 3-Aethyl-benzthiazolon-2-imin 4. Diesem muss, ähnlich einem Amin, ebenfalls eine nucleophile Substitutionsfähigkeit zugeschrieben werden. So kann eine Erklärung zur Entstehung von 26 gegeben werden.

Das Massenspektrum zeigt den Molekularpeak bei 307 m/e. Die Fragmentionen lassen sich gut auf die Struktur 26 interpretieren.

Massenspektrum von 26

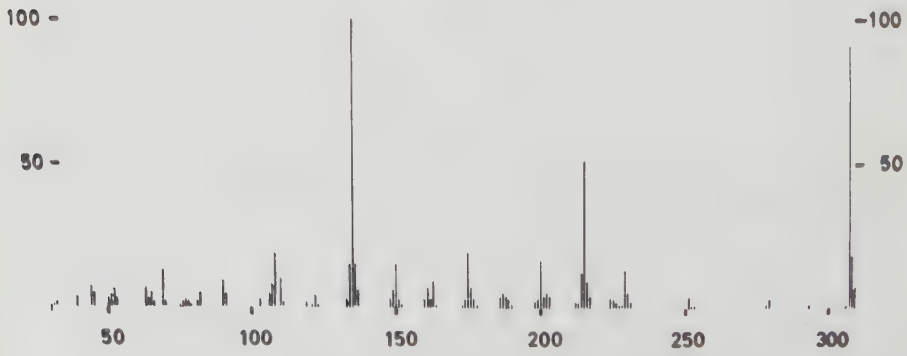
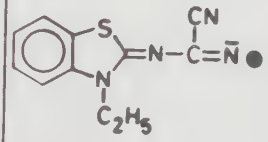
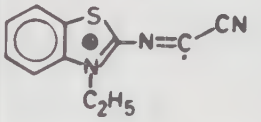
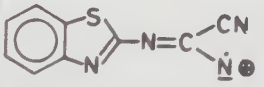
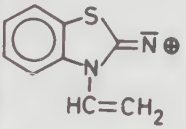
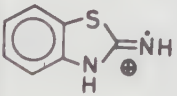
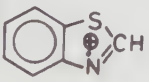
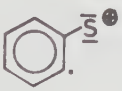
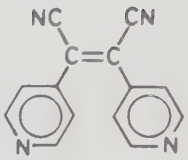


Tabelle 1 : Die wichtigsten Fragment-Ionen aus dem Massenspektrum von 26

m/e	Fragment	mögliche Struktur
307	$M^{\oplus\bullet}$	
229	$M^{\oplus\bullet} - C_3N_3$	
215	$M^{\oplus\bullet} - C_3N_4$	
200	$M^{\oplus} - C_5H_5N_3$	
175	$M^{\oplus} - C_5H_2N_5$	
150	$M^{\oplus} - C_7H_3N_5$	
135	$M^{\oplus} - C_7H_4N_6$	
108	$M^{\oplus} - C_8H_5N_7$	

1.3.2. α , α'-Dicyano-4,4'-diaza-stilben 33

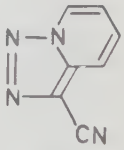


33

Wie seit langem bekannt ist, können Diazoverbindungen zu Aethen-Derivaten oder zu Azinen weiterreagieren [40][41][42]. Bei der Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat auf Pyridyl-(4)-acetonitril konnte als Folgeprodukt 33 isoliert werden. Die besten Ausbeuten an 33 wurden erhalten, wenn die Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführt, und der pH mit verdünnter Schwefelsäure auf 4 bis 5 eingestellt wurde. Bei tieferer Reaktionstemperatur ohne Säurezusatz konnte diese Folgereaktion vermieden werden.

Die Struktur von 33 wird durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum bewiesen, wobei die Frage der cis-trans Isomerie nicht gelöst wurde.

1.3.3. 4-Cyano-(1.2.3.)-triazolo-(1,5a)-pyridin 34

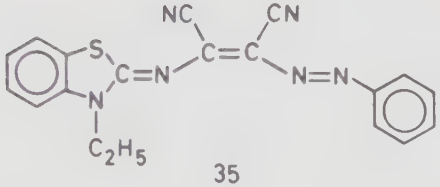


34

Pyridyl-(2)-diazomethan [43][44] und Acyl-pyridyl-(2)-diazomethane [45][46] schliessen den Ring zu Triazolen, ohne dass die Diazoverbindungen isoliert werden können. Bei 4-Acyl-(1.2.3.)-triazolo-(1,5a)-pyridinen lässt sich mit Perchlorsäure der Ring öffnen zu 2-(Diazo-acyl-methyl)-pyridinium-perchloraten [46]. Bei Zugabe von Basen schliesst sich der Ring wieder zum Triazol, so dass auf diese Weise Diazoverbindungen nicht isoliert werden können.

Die Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat auf Pyridyl-(2)-acetonitril [36] ergab in guten Ausbeuten das erwartete 34. Auch bei dieser Darstellungsweise konnte die Diazostufe, Pyridyl-(2)-diazo-acetonitril nie isoliert oder nachgewiesen werden. Die Struktur 34 wird bewiesen durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum.

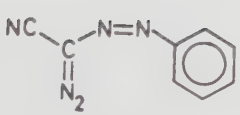
1.3.4. 1,2-Dicyano-1-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2-phenylazo-äthen 35 *)



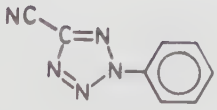
35

Bei der Diazogruppenübertragung auf Cyanformaldehyd-phenylhydrazon [47] 36 wurde die Diazoverbindung 37 oder eventuell das schon von J.BLADIN [48] dargestellte 5-Cyano-2-phenyl-tetrazol 38 erwartet.

36



37



38

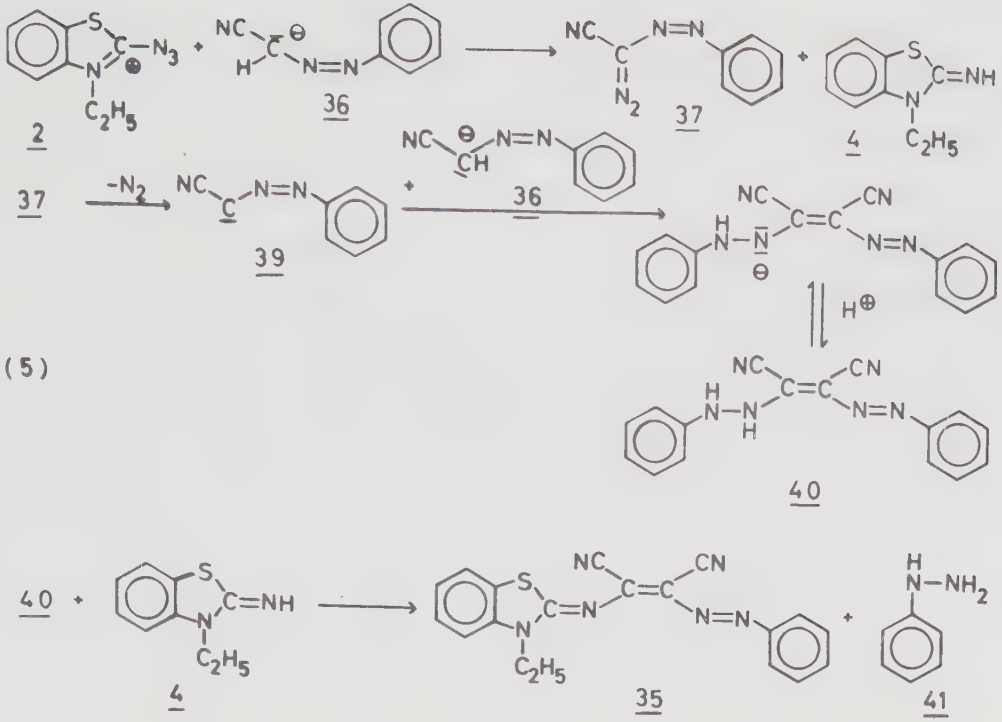
*) Es konnte nicht entschieden werden, ob 35 in cis- oder trans-Form vorliegt.

In saurem bis neutralem, wässrig-methanolischem Reaktionsmilieu fand mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumfluoroborat 2 keine Reaktion mit 36 statt. Da 2 mit Basen in Wasser rasch hydrolysiert, wurde in wasserfreiem Benzol gearbeitet. Um Reaktionen der Base möglichst zu vermeiden, wurde das sterisch stark gehinderte Diisopropyl-äthyl-amin (HUENIG-Base) verwendet. Aus der Reaktion von 2 mit 36 in absolutem Benzol und Diisopropyl-äthyl-amin als Base wurde quantitativ Diisopropyl-äthyl-ammonium-fluoroborat erhalten. Der Rest der Reaktionslösung wurde über eine Kieselgelsäule mit $CHCl_3$ getrennt. Nebst einer geringen Menge einer roten Substanz erhielt man nur ein braunes Oel, das keine einheitliche Substanz war und nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Die rote Substanz wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert und rein erhalten. Die Elementaranalyse ergab die Bruttoformel $C_{19}H_{14}N_6S$. Die Substanz spaltet in Wasser/Methanol sowohl mit Säure als auch mit Natronlauge irreversibel 3-Aethyl-benzthiazolon-2-imin ab.

Die Bildung einer Substanz der Summenformel $C_{19}H_{14}N_6S$, deren Struktur 35 sowohl mit dem IR- als auch mit dem NMR-Spektrum vereinbar ist, lässt sich durch das Reaktionsschema (5) erklären.

Das IR-Spektrum von 35 zeigt eine C≡N Valenzschwingungsbande bei 2220 cm^{-1}, C-H Deformationsschwingungen bei 1480 cm^{-1} und 1385 cm^{-1}.

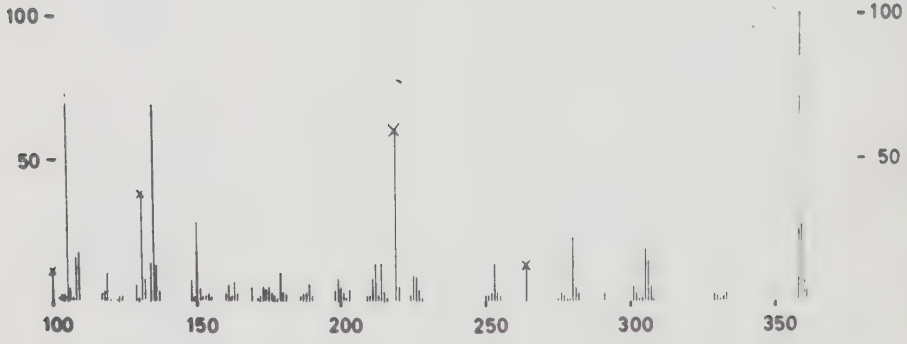
Das NMR-Spektrum von 35 zeigt ein Multiplett von 9 aromatischen Protonen bei 7.4 - 8.1 ppm, ein Quadruplett von 2 Protonen bei 4.48 ppm mit J = 7 cps und ein Triplett von 3 Protonen bei 1.50 ppm mit J = 7 cps. Von diesen Protonen konnte mit D_2O keines ausgetauscht werden. Die 5 Protonen mit J = 7 cps können der N-Aethylgruppe des 3-Aethyl-benzthiazol-Restes zugeordnet werden.



(5)

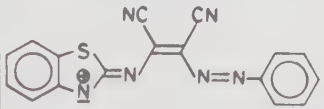
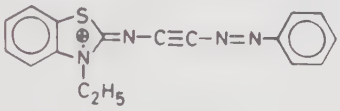
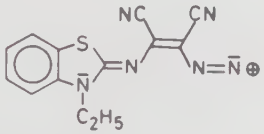
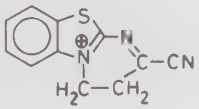
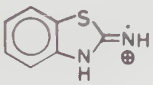
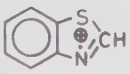
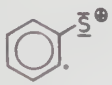
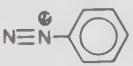
Das Massenspektrum von 35 zeigt den Molekularpeak bei 358 m/e . Die Fragment-Ionen stimmen mit den für die Struktur 35 erwarteten überein.

Massenspektrum von 35



Die mit X bezeichneten Peaks stammen von der Referenzsubstanz $N[C(CF_3)_3]_3$.

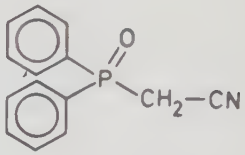
Tabelle 2 : Die wichtigsten Fragment-Ionen aus dem Massenspektrum von 35

m/e	Fragment	mögliche Struktur
358	$M^{\oplus}$	
329	$M^{\oplus}-C_2H_5$	
306	$M^{\oplus}-C_2N_2$	
281	$M^{\oplus}-C_6H_5$	
214	$M^{\oplus}-C_8H_6N_3$	
150	$M^{\oplus}-C_{12}H_8N_4$	
135	$M^{\oplus}-C_{12}H_9N_5$	
108	$M^{\oplus}-C_{13}H_{10}N_6$	
105	$M^{\oplus}-C_{13}H_9N_4S$	

1.4. Versuche zur Diazogruppenübertragung auf:

1.4.1. Cyanmethyl-diphenylphosphinoxid 42

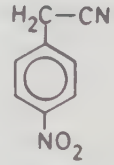
Zu einer Lösung von 42 [49] in Methanol oder Methanol/Wasser wurde jeweils die äquimolare Menge 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 gegeben. Trotz Variation des pH bei verschiedenen Versuchen von 2 bis 6 konnte aus keiner Reaktion eine Diazoverbindung, 42 hingegen unverändert isoliert werden.



42

1.4.2. p-Nitro-benzylcyanid 43

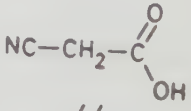
Versuche, mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat die Diazogruppe auf 43 zu übertragen blieben erfolglos. Als Reaktionsmedium wurden Methanol/Wasser, Methylenchlorid und Acetonitril verwendet. Auch bei erhöhter Temperatur fand bei allen Versuchen keine Reaktion statt. Die Ausgangssubstanzen konnten fast quantitativ zurückgewonnen werden.



43

1.4.3. Cyanessigsäure 44

Cyanessigsäure 44 wurde in Methanol/Wasser bei pH 5 mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat umgesetzt und das Reaktionsgemisch nach dem Ansäuern mit Aether extrahiert. Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgel mit $CHCl_3$ als Fliessmittel zeigten unter anderen eine Substanz, die mit Phloroglucin kuppelte. Diese wurde durch säulenchromatographische Auftrennung isoliert. Das IR-Spektrum dieser Substanz zeigte eine C≡N Schwingungsbande bei 2240 cm^{-1},



44

eine N≡N Schwingungsbande bei 2150 cm^{-1} und zwei Carbonyl-Schwingungsbanden bei 1740 und 1690 cm^{-1}. Diese Banden deuten auf eine Cyan-diazoverbindung hin.

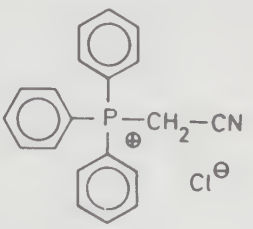
Um die Substanz charakterisieren zu können, wurde sie mit Triphenylphosphin in Aether versetzt, das ausgefallene Phosphazin aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Die Elementaranalyse dieses Phosphazins ergab Werte, die nicht mit den für Mesoxalsäure-nitril-triphenylphosphazin erwarteten übereinstimmten.

Um die Eigenschaften von Diazo-cyanessigsäure kennenzulernen, wurde versucht, 44 auf anderem Wege herzustellen. Die Abspaltung von Isobutylen von Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester 15 mit p-Toluolsulfonsäure in absolutem Benzol sollte 44 geben [35]. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde nebst Ausgangssubstanz 15 eine kleine Menge einer unbekannten Diazoverbindung isoliert. Diese zeigte im IR-Spektrum eine C≡N Schwingungsbande bei 2235 cm^{-1} und eine N≡N Schwingungsbande bei 2150 cm^{-1}. Bei Mikrotitrationsversuchen zur Bestimmung des Säure-Aequivalentes verbrauchte diese Substanz aber keine Natronlauge, sodass es sich nicht um Diazo-cyanessigsäure 44 handeln kann.

Beide Reaktionswege ergaben jeweils nur einige Milligramme einer unbekannten Diazoverbindung, d.h. die Ausbeuten betrugen weniger als ein Promille. Zudem veränderte sich die Substanz in kurzer Zeit. Deshalb wurde von weiteren Versuchen zur Strukturaufklärung abgesehen.

1.4.4. Cyanmethyl-triphenyl-phosphonium-chlorid 45

Aus der Reaktion von 45 [50][51] mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 in Methanol/Wasser konnte keine Diazoverbindung isoliert werden. Wahrscheinlich ist die Methylengruppe zu wenig aktiviert. Zugabe von Basen führt

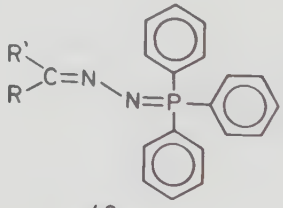


45

teils durch Abspaltung von Salzsäure zum Cyanmethylen-triphenyl-phosphoran [49], teils durch Hydrolyse [50] zum Triphenyl-phosphinoxid und Acetonitril.

1.5. Triphenylphosphazine der Diazoverbindungen

Aliphatische Diazoverbindungen bilden mit Triphenylphosphin stabile 1:1 Addukte 46 , die sogenannten Phosphazine [52][53]. Diese eignen sich gut zur Charakterisierung von Diazoverbindungen, da sie durch Umkristallisation leicht gereinigt werden können.

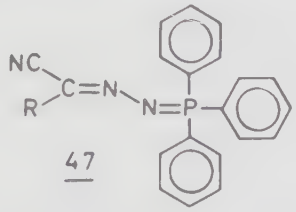


46

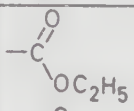
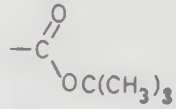
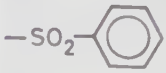
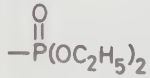
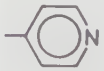
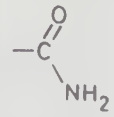
1.5.1. Darstellung der Triphenylphosphazine 46

Zu einer Aetherlösung der Diazoverbindung wurde ein Ueberschuss an Triphenylphosphin in Aether gegeben. Nach kurzem Erwärmen fiel das Triphenylphosphazin meist aus, sonst führte die Zugabe von Petroläther rasch zur Kristallisation. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther oder Chloroform/Aether konnten die Phosphazine analysenrein erhalten werden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Triphenylphosphazine der Diazoverbindungen



47

	R	Zers.-P.
47 a		163-170°
47 b		179-183°
47 c		181-185°
47 d		111-113°
47 e		186-190°
47 f		225-227°

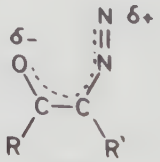
1.5.2. Spaltung des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-triphenylphosphazins

H.BESTMANN [54] zeigte, dass sich Phosphazine durch Methyljodid zu Diazoverbindungen und Triphenyl-methyl-phosphonium-jodid spalten lassen, wenn R und R' Gruppen mit starkem - J-Effekt sind. Diese Spaltung dient zur Herstellung reiner Diazoverbindungen.

Da Diazo-cyanessigsäure-äthylester nicht analysenrein erhalten werden konnte, wurde versucht, das Phosphazin 47a mit Methyljodid zu spalten. Die Spaltung trat aber nur zu einem geringen Teil ein, selbst wenn das Phosphazin 47a in reinem Methyljodid längere Zeit unter Rückfluss erwärmt wurde.

1.6. Untersuchung der cis-trans Isomerie bei α-Diazoketonen

E.FAHR [55] vermutete, dass im IR-Spektrum von α-Diazoketonen 48 die Bande bei 1340 - 1430 cm^{-1} einer C-C $1\frac{1}{2}$-fach-Bindung zuzuordnen sei, die durch Konjugation entsteht.



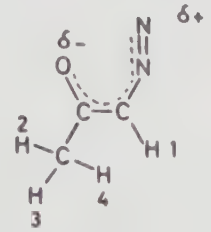
48

C.PECILE [56] fand, dass Diazoaceton im IR-Spektrum in unpolarem Medium nur eine Carbonyl-Schwingungsbande zeigt, in polarem dagegen zwei. Er schrieb diese beiden Banden den beiden Konformations-Isomeren zu, die bei der Annahme einer $1\frac{1}{2}$-fach-Bindung möglich sind. In unpolarem Medium

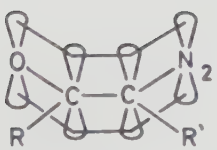
soll nur ein Isomeres vorhanden sein, in polarem aber durch H-Brückenbildung auch die Existenz des zweiten ermöglicht werden.

P.SCHUSTER und O.POLANSKY [57] berechneten die Elektronenverteilung in aliphatischen Diazoverbindungen. Diese Berechnungen ergaben für α-Diazoketone und α-Diazoester ungefähr eine 1½ fach-Bindung zwischen dem Carbonyl-C- und dem Diazo-C-Atom.

F.KAPLAN und G.MELOY [58] untersuchten die Möglichkeit der cis-trans Isomerie an α-Diazoaldehyden und α-Diazoketonen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Wenn zwei verschiedene Isomere vorhanden sind, sollten sich für ein bestimmtes Proton im NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale zeigen, sofern die mittlere Lebensdauer der cis- und trans-Form genügend gross ist. Bei Diazoaceton 49 in Deutero - Chloroform bei -32°C zeigte das NMR-Spektrum zwei Signale für die Methyl-Protonen 2,3 und 4 und zwei Signale bei 5.32 und 5.80 ppm für das Methin-Proton 1 im Verhältnis von ca. 1:9 . Das Signal bei tieferem Feld wird der cis-Form 50 , dasjenige bei höherem Feld der trans-Form 51 zugeordnet.

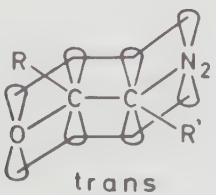


49



cis

50



trans

51

Auch bei verschiedenen andern α-Diazoketonen wurde diese Aufspaltung der Signale im NMR-Spektrum als Folge der cis-trans Isomerie beobachtet [58].

Später wurden Berechnungen zur cis-trans Isomerie publiziert [59]. Als Modellsubstanzen dienten Diazoaceton und Diazoacetophenon. Es wurde berechnet, dass der Energieunterschied der beiden Isomeren für beide Verbindungen ungefähr gleich ist und mit dem für Diazoaceton experimentell gefundenen Wert übereinstimmt. Auch die Energiebarrieren des cis-trans und des trans-cis Ueberganges waren für beide Verbindungen ungefähr gleich. Trotzdem konnte die cis-trans Isomerie bei Diazoacetophenon nicht nachgewiesen werden. Dies wurde einem Solvatationseffekt oder einem Entropiefaktor zugeschrieben. Demnach kann entweder das eine Isomere unter den Versuchsbedingungen nicht existieren oder die Energiebarriere kann vermindert werden, so dass die beiden Isomeren infolge rascher Umwandlung mit der NMR-Spektroskopie auch bei tiefen Temperaturen nicht unterschieden werden können.

Es wurde nun versucht, diese cis-trans Isomerie auch bei α-Cyan-α-diazo-aceton und bei p-Toluyl-diazo-acetonitril nachzuweisen. Die Existenz der beiden Isomeren sollte sich im NMR-Spektrum durch Aufspaltung oder mindestens Verbreiterung des Methyl-Protonen-Signals bei tiefen Temperaturen äussern.

p-Toluyl-diazo-acetonitril in $CDCl_3/CS_2$ 1:1 zeigte im 100 MHz-NMR-Spektrum bei - 80°C ein Singulett von drei Protonen bei 2.47 ppm und je ein Dublett von zwei Protonen bei 7.27 und 7.75 ppm mit J = 8 cps. Das Spektrum zeigte gegenüber dem bei 25°C aufgenommenen keine Verbreiterung der Signale.

Auch α-Cyan-α-diazo-acetonitril zeigte im 100 MHz-NMR-Spektrum in $CDCl_3/CS_2$ 1:1 bei - 80°C keine Verbreiterung oder Aufspaltung des Methyl-Protonen-Signals bei 2.40 ppm verglichen mit dem bei 25°C aufgenommenen Spektrum.

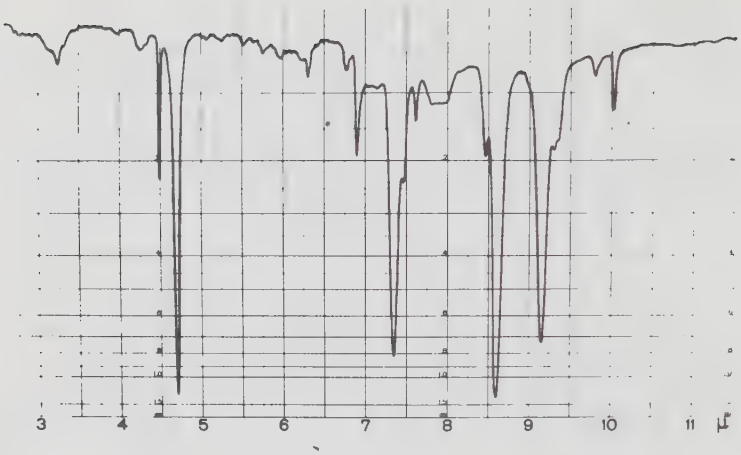
Bei beiden Substanzen konnte also mit Hilfe der NMR-Spektroskopie keine cis-trans Isomerie nachgewiesen werden. Entweder existiert bei den Versuchsbedingungen nur ein Isomeres oder die Umwandlungsgeschwindigkeit der Isomeren ist auch bei - 80°C noch so gross, dass die beiden Isomeren mit der NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden können.

1.7. IR-Spektren der α-Cyan-diazoverbindungen

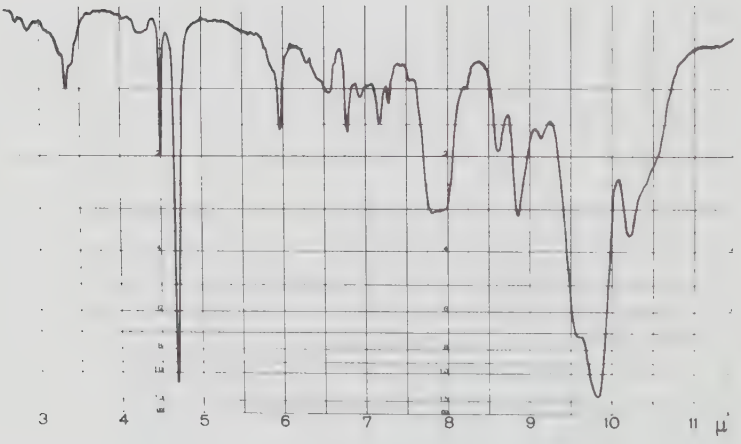
Diazoverbindungen zeigen zwischen 2000 und 2300 cm^{-1} eine charakteristische N≡N Valenzschwingungsbande [60]. Bei allen hergestellten Diazoverbindungen wurde diese Bande gefunden. Das Erscheinen einer Vorbande der N≡N Bande, wie sie im Spektrum von p-Toluyl-diazo-acetonitril auftritt, wurde schon früher beobachtet [10][61], kann aber nicht erklärt werden.

Tabelle 4: IR-spektroskopische Daten der α-Cyan-diazoverbindungen (in Methylenchlorid aufgenommen)

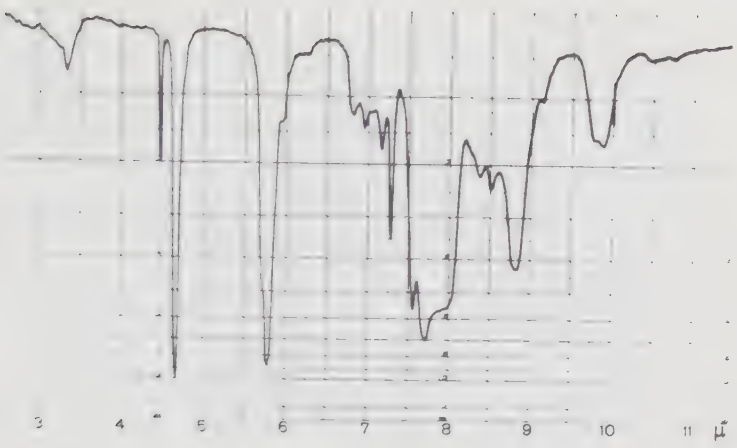
Reg.Nr.	Substanz	$\nu_{C\equiv N}$ cm^{-1}	$\nu_{N\equiv N}$ cm^{-1}
8	Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril	2230	2130
9	Diazocyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester	2220	2130
10	Diazo-cyanessigsäure-äthylester	2235	2140
15	Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester	2235	2140
16	Diazo-cyanacetamid	2230	2140
22	p-Toluyl-diazo-acetonitril	2230	2180,2130
24	α-Cyan-α-diazo-aceton	2240	2140
25	Pyridyl-(4)-diazo-acetonitril	2220	2095



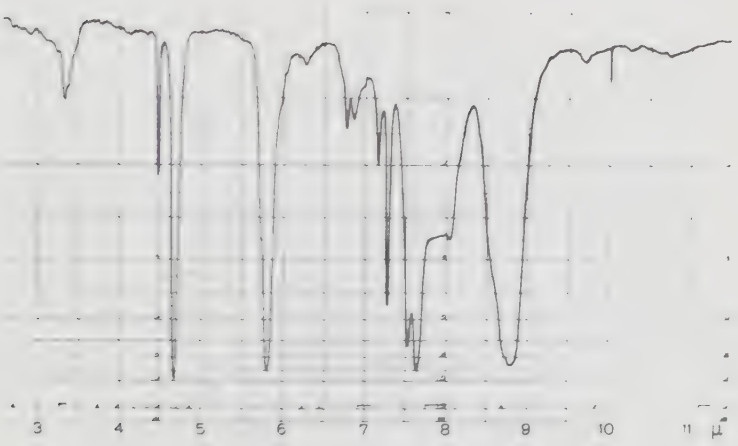
IR-Spektrum von Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril 8 in CH_2Cl_2



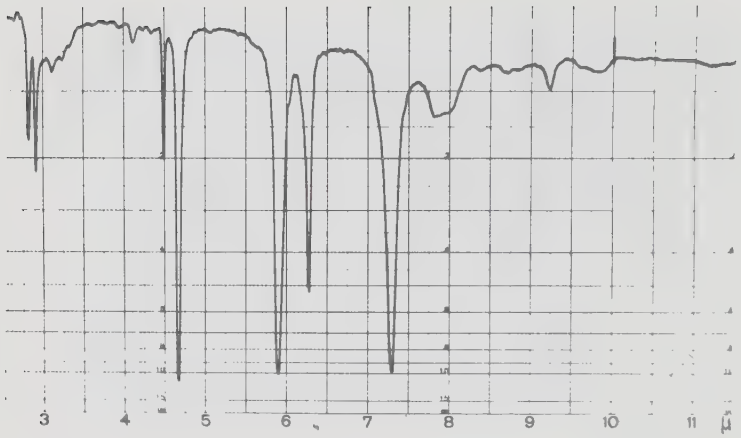
IR-Spektrum von Diazocyanmethyl-phosphonsäure-diäthyl-ester in 9 in CH_2Cl_2



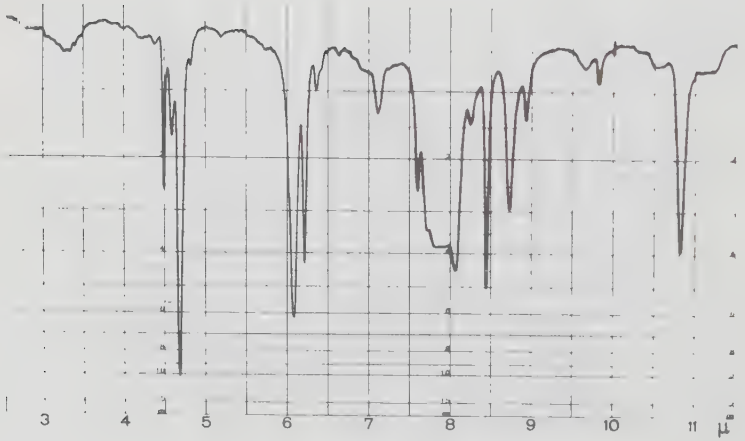
IR-Spektrum von Diazo-cyanessigsäure-äthylester 10
in CH_2Cl_2



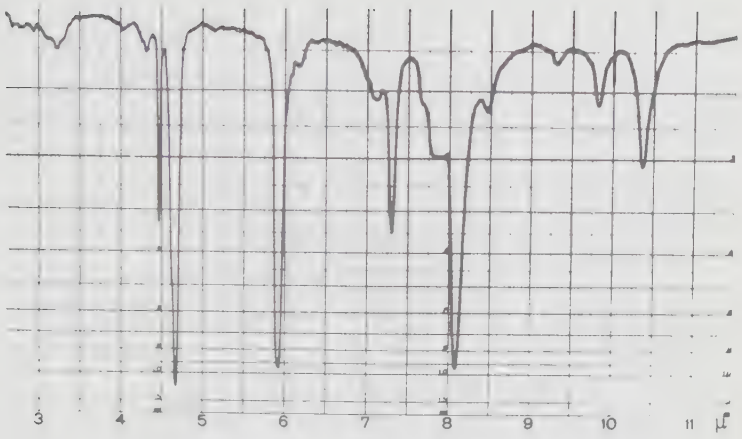
IR-Spektrum von Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester 15
in CH_2Cl_2



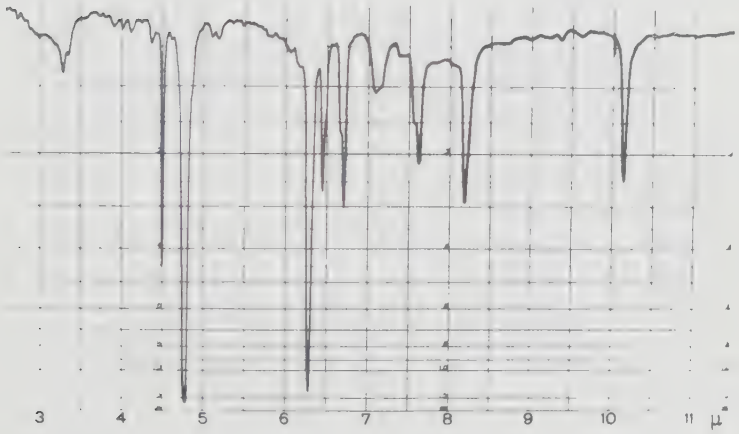
IR-Spektrum von Diazo-cyanacetamid 16 in CH_2Cl_2



IR-Spektrum von p-Toluyl-diazo-acetonitril 22 in CH_2Cl_2



IR-Spektrum von α-Cyan-α-diazo-aceton 24 in CH_2Cl_2

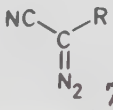


IR-Spektrum von Pyridyl-(4)-diazo-acetonitril 25 in CH_2Cl_2

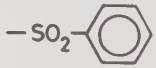
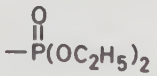
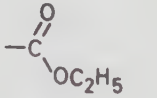
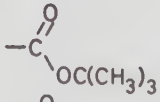
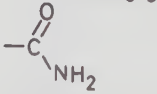
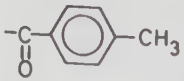
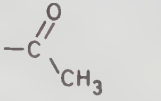
1.8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung einiger bisher unbekannter α-Cyan-diazoverbindungen 7 durch Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumfluoroborat 2.

Tabelle 5: Neue α-Cyan-diazoverbindungen



7

R	% Ausbeute	Reg.-Nr.
	55	8
	20	9
	73	10
	86	15
	12	16
	88	22
	51	24
	78	25

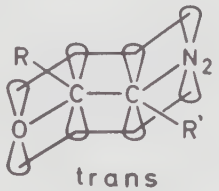
Der Vorteil der Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat zeigt sich in den milden Reaktionsbedingungen, bei denen die meisten der hergestellten Diazoverbindungen stabil sind. Die Diazoverbindungen 7 mit R= Cyan, Phenylazo, Pyridyl-(2) reagierten jedoch weiter,ohne dass sie isoliert werden konnten.

Die IR-Spektren beweisen für alle in Tabelle 5 angeführten Verbindungen die Diazostruktur. Zur weiteren Charakterisierung diente die Elementaranalyse sowie die Bildung von Triphenylphosphazinen mit Triphenylphosphin.

Der Versuch, cis-trans Isomere 50 , 51 bei p-Toluyl-diazo-acetonitril 22 und bei α-Cyan-diazo-aceton 24 mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachzuweisen, blieb ohne Erfolg, da selbst bei -80°C keine Verbreiterung oder Aufspaltung der Protonensignale auftrat.

cis

50



trans

51

2. Experimenteller Teil

Anmerkungen

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden auf dem Kofler-Mikro-Heiztisch der Firma C. REICHERT, Wien, bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Firmen CIBA AG, J.R. GEIGY AG und SANDOZ AG ausgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit Spektrometer VARIAN A-60 und VARIAN A-100, das Massenspektrum von 26 mit einem Massenspektrometer CEC 110 B, das Massenspektrum von 35 mit einem Massenspektrometer RMU-7, die IR-Spektren in Methylenchlorid mit einem PERKIN-ELMER Spektrophotometer 221, die IR-Spektren der KBr-Presslinge mit einem PERKIN-ELMER Spektrophotometer 125 aufgenommen.

Für die säulenchromatographische Auftrennung der Substanzen wurde Kieselgel 0,05 - 0,2 mm für die Säulenchromatographie der Firma E. MERCK, Darmstadt, verwendet.

2.1. Diazo-phenylsulfonyl-acetonitril 8

1.81 g (10 mMol) Phenylsulfonyl-acetonitril [22] werden in 50 ml Aethanol und 50 ml 0.1 M Citronensäurepuffer pH 4 bei 50°C gelöst und mit 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 [7] versetzt. Nach 1/4 stündigem Rühren bei 50°C wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform ausgeschüttelt, der Extrakt im Vacuum eingeengt und auf eine Kieselgelsäule (150 g) aufgetragen. Die Elution mit Benzol/Chloroform 1:1 ergibt in der ersten Fraktion 1.14 g (55 %) fast reines 8 . Die Umkristallisation aus Aether ergibt analysenreines 8 vom Zers.-P. 103-108°C.

IR (CH_2Cl_2): 2230 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2130 cm^{-1} ($\nu_{N\equiv N}$), 1360 cm^{-1} ($\nu_{S=O}$), 1165 cm^{-1} ($\nu_{S=O}$)

$C_8H_5N_3O_2S$ (207.2)	ber.	C 46.38	H 2.43	N 20.28
	gef.	46.29	2.50	20.57

Phenylsulfonyl-glyoxalsäure-nitril-triphenylphosphazin 47c

Aus 8 und Triphenylphosphin in Aether:
Zers.P. 181-185°C aus Benzol/Aether umkristallisiert.

$C_{26}H_{20}N_3O_2SP$ (469.5)	ber.	C 66.50	H 4.29	N 8.99
	gef.	66.53	4.31	9.04

2.2. Diazocyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester 9

1.77 g (10 mMol) Cyanmethyl-phosphonsäure-diäthylester [23] werden in 50 ml Wasser und 50 ml Aethanol mit 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 versetzt. Während der Reaktionszeit von 45 Min. hält man den pH mit verdünnter Natronlauge bei 6.5 - 7. Nachher wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum eingedampft. Die Trennung auf einer Kieselgelsäule (70 g) mit Benzol/Chloroform 2:1 ergibt 0.41 g (20 %) fast reines 9 als gelbe

Flüssigkeit. Für die Analyse wird 9 nochmals über eine Kieselgelsäule gereinigt. Die Substanz ist licht- und wärmeempfindlich.

IR (CH_2Cl_2): 2220 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2130 cm^{-1} ($\nu_{N\equiv N}$)

$C_6H_{10}N_3O_3P$ (203.1)	ber.	C 35.4	H 4.9	N 20.7
	gef.	34.7	5.1	18.4

Cyanformyl-phosphonsäure-diäthylester-triphenylphosphazin 47d

Aus 9 und Triphenylphosphin in Aether:
Zers.P. 111-113°C aus Benzol/Aether umkristallisiert.

$C_{24}H_{25}N_3O_3P_2$ (465.4)	ber.	C 61.92	H 5.42	N 9.03
	gef.	62.15	5.36	8.74

2.3. Diazo-cyanessigsäure-äthylester 10

Zu 1.13 g (10 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 15 ml Aethanol und 15 ml Phosphatpuffer nach BATES pH 6.88 werden 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumfluoroborat 2 gegeben. Die Suspension wird auf 40°C erwärmt und nach 20 Min. mit Aether ausgeschüttelt. Die Trennung des Aetherextraktes auf einer Kieselgelsäule (50 g) mit Benzol/Chloroform 1:1 ergibt 1.02 g (73 %) fast reines 10 als gelbe Flüssigkeit. Sie ist licht- und wärmeempfindlich, so dass sie nie ganz rein erhalten werden konnte.

IR (CH_2Cl_2): 2235 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2140 cm^{-1} ($\nu_{N\equiv N}$),
1730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

$C_5H_5N_3O_2$ (139.1)

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-triphenylphosphazin 47a

Aus 10 mit Triphenylphosphin in Aether:
Zers.P. 163-170°C aus Benzol/Aether umkristallisiert.

$C_{23}H_{20}N_3O_2P$ (401.4)	ber.	C 68.82	H 5.02	N 10.47
	gef.	68.49	4.90	10.62

2.4. Diazo-cyanessigsäure-tert.butylester 15

Zu 2.82 g (20 mMol) Cyanessigsäure-tert.butylester [27] in 50 ml Aethanol und 50 ml Phosphatpuffer nach BATES pH 6.88 werden 5.84 g (20 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 gegeben. Nach einstündigem Rühren wird mit Aether ausgeschüttelt. Die Trennung auf einer Kieselgelsäule (60 g) ergibt 2.90 g (86 %) fast reines 15 als gelbe Flüssigkeit. Diese ist licht- und wärmeempfindlich und kann deshalb nicht analysenrein erhalten werden.

IR (CH_2Cl_2): 2235 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2140 cm^{-1} ($\nu_{N\equiv N}$), 1725 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

Mesoxalsäure-tert.butylester-nitril-triphenylphosphazin 47b

Aus 15 mit Triphenylphosphin in Aether:
Zers.P. 179-183° C aus Benzol/Aether umkristallisiert.

$C_{25}H_{24}N_3O_2P$ (429.4)	ber.	C 69.9	H 5.6	N 9.8
	gef.	69.6	5.6	9.9

2.5. Diazo-cyanacetamid 16

0.84 g (10 mMol) Cyanacetamid werden in 20 ml Wasser und 40 ml Methanol mit 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 versetzt und eine Stunde bei pH 5 - 5.5 gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Aether extrahiert, der Aether mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum abgedampft. Der Rückstand wird in Chloroform

mit Aktivkohle geschüttelt und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 0.14 g (12 %) leicht gelbe Kristalle von 16 vom Zersetzungspunkt 114-120°C, die licht- und wärmeempfindlich sind.

IR (CH_2Cl_2): 3520, 3430 cm^{-1}(ν_{N-H}), 2230 cm^{-1}($\nu_{C\equiv N}$), 1695 cm^{-1}(Amid-I-Bande), 1590 cm^{-1}(Amid-II-Bande)

$C_3H_2N_4O$ (110.0)	ber.	C 32.73	H 1.83	N 50.90
	gef.	33.19	1.84	49.66

Cyanglyoxalsäureamid-triphenylphosphazin 47f

Aus 16 mit Triphenylphosphin in Aether:
Zers.P. 225-227°C aus Chloroform/Aether umkristallisiert.

$C_{21}H_{17}N_4OP$ (373.4)	ber.	C 67.7	H 4.6	N 15.0
	gef.	67.6	4.5	14.5

2.6. Diazo-p-toluyl-acetonitril 22

Zu 1.59 g (10 mMol) p-Toluyl-acetonitril [33] in 80 ml Aethanol und 30 ml Wasser werden 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 gegeben. Nach 30 Min. wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser versetzt und auf - 5°C abgekühlt. 1.63 g (88 %) fast reines 22 kann abfiltriert werden. Die Reinigung auf einer Kieselgelsäule mit Benzol ergibt analysenreines 22 vom Zersetzungspunkt 65-67°C.

IR (CH_2Cl_2) : 2230 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2180, 2130 cm^{-1} ($\nu_{N\equiv N}$), 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

100 MHz-NMR($CDCl_3$): Singulett 2.4 ppm ($-CH_3$), 2 Dubletts 7.27 und 7.75 ppm J = 8 cps (p-disubst. Benzol)

$C_{10}H_7N_3O$ (185.2)	ber.	C 64.85	H 3.81	N 22.70
	gef.	64.57	3.80	22.98

2.7. α-Diazo-α-cyan-aceton 24

1.27 g (10 mMol) Cyanacetessigsäure [35] werden in 20 ml Wasser gelöst. Nach ½ Stunde ist die CO_2-Abspaltung beendet. 40 ml Aethanol und 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 werden zugegeben. Nach halbstündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum abgedampft. Die Trennung des Rückstandes auf einer Kieselgelsäule (40 g) mit Chloroform ergibt 0.56 g (51 %) fast reines 24 als leicht gelbe Flüssigkeit. Die Tieftemperaturenkristallisation aus Aether führt zu analysenreinem 24 vom Schmelzpunkt ≈ 10°C.

IR (CH_2Cl_2): 2240 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2140 cm^{-1} ($\nu_{N\equiv N}$), 1685 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

100 MHz-NMR ($CDCl_3$): Singulett 2.35 ppm ($-CH_3$)

$C_4H_3N_3O$ (109.1)	ber.	C 44.0	H 2.8	N 38.5
	gef.	43.7	2.9	38.7

2.8. Pyridyl-(4)-diazo-acetonitril 25

1.18 g (10 mMol) Pyridyl-(4)-acetonitril [36] werden in 30 ml Wasser und 20 ml Methanol gelöst und auf - 5°C abgekühlt. Das Reaktionsgefäss muss abgedunkelt werden. Nach der Zugabe von 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 wird 45 Min. bei 0° bis + 5° gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform im Vacuum bei höchstens 35° Badtemperatur abgedampft und der Rückstand sofort auf eine Kieselgelsäule (50 g) aufgetragen. Die Eluation mit Chloroform ergibt 1.13 g (78 %) fast reines 25, das durch Umkristallisation aus Chloroform ganz gereinigt werden kann. 25 zersetzt sich ab 95°C unter Grünfärbung und Sublimation farbloser Kristalle und ist sehr wärme- und lichtempfindlich.

IR (CH_2Cl_2): 2220 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 2095 cm^{-1} ($\nu_{N=N}$)

$C_7H_4N_4$ (144.1)	ber.	C 58.33	H 2.80	N 38.87
	gef.	58.96	2.89	37.83

Pyridyl-(4)-glyoxalsäurenitril-triphenylphosphazin 47e

Aus 25 mit Triphenylphosphin in Petroläther:
Zers.P. 186-190° aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

$C_{25}H_{19}N_4P$ (406.4)	ber.	C 73.8	H 4.7	N 13.8
	gef.	73.6	4.9	13.8

2.9. 1,1,4-Tricyano-4-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2,3-diaza-butadien-1,3 26

Eine Lösung von 0.66 g (10 mMol) Malonsäure-dinitril in 40 ml Methanol und 20 ml Wasser wird mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 2.5 eingestellt und nach der Zugabe von 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumfluoroborat 2 zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der orange Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 0.63 g (41 %, bezogen auf Malonsäure-dinitril) an leicht verunreinigtem 26 , das durch Umkristallisation aus Benzol analysenrein wird und sich bei 223-225°C zersetzt.

IR (KBr): 2230 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 1595 cm^{-1} (aromat. C=C Schwingung)

60 MHz-NMR ($CDCl_3$): Triplett 1.55 ppm J=7 cps, Quadruplett 4.75 ppm J=7 cps, Multiplett 7.5 - 8.1 ppm

$C_{14}H_9N_7S$ (307.3)	ber.	C 54.7	H 2.9	N 31.9	S 10.4
	gef.	54.7	2.9	32.1	10.6

2.10 α,α'-Dicyano-4,4'-diaza-stilben 33

Eine Lösung von 1.18 g (10 mMol) Pyridyl-(4)-acetonitril [36] in 30 ml Wasser und 30 ml Methanol wird mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 3 - 4 eingestellt und nach der Zugabe von 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 ½ Stunde bei 25 - 30°C gerührt. Das Abkühlen auf 0°C vervollständigt das Ausfallen von 33 . Der Niederschlag ergibt getrocknet 0,6 - 0,8 g (50 - 70 %, bezogen auf Pyridyl-(4)-acetonitril) rohes 33, das durch Schütteln mit Aktivkohle in Chloroform und Umkristallisieren aus Chloroform rein, mit dem Schmelzpunkt von 232°C, erhalten wird.

IR (KBr) : 2220 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 1585, 1540, 1490 cm^{-1} ($\nu_{C=C,\ C=N\ aromat.}$)

$C_{14}H_8N_4$ (232.2)	ber.	C 72.39	H 3.48	N 24.13
	gef.	72.24	3.57	24.15

2.11. 4-Cyano-(1.2.3.)-triazolo-(1,5a)-pyridin 34

Zu 1.18 g (10 mMol) Pyridyl-(2)-acetonitril [36] in 30 ml Wasser und 15 ml Methanol wird 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, danach 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 zugegeben. Nach 45 Min. Rühren bei 25° C wird das Reaktionsgemisch auf - 15°C abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Dies ergibt 1.22 g (84 %) rohes 34 , das nach der Reinigung auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform 1.14 g (79 %) Reinsubstanz vom Schmelzpunkt 146°C ist.

IR (KBr): 3100-3000 cm^{-1} ($\nu_{C-H\ aromat.}$), 2240 cm^{-1}($\nu_{C\equiv N}$)

$C_7H_4N_4$ (144.1)	ber.	C 58.3	H 2.8	N 38.9
	gef.	58.6	3.0	38.8

2.12. 1,2-Dicyano-1-(3'-äthyl-benzthiazolon-2'-imino)-2-phenylazo-äthen 35

1.45 g (10 mMol) Cyanformaldehyd-phenylhydrazon [47] und 1.29 g (10 mMol) Diisopropyl-äthyl-amin werden in 150 ml absolutem Benzol gelöst und davon 10 - 15 ml Benzol abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird 2.92 g (10 mMol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat 2 zugegeben, die Suspension langsam aufgeheizt und 90 Min. unter Rückfluss gehalten. Danach wird auf 5°C abgekühlt, der Niederschlag, angefärbtes Diisopropyl-äthyl-ammonium-fluoroborat, abfiltriert und das Filtrat im Vaccum eingeengt. Die Reinigung auf einer Kieselgelsäule (60 g) mit Chloroform ergibt 0.13 g (7 %) 35, das durch Umkristallisation aus Chloroform/Aether analysenrein erhalten wird und sich bei 185-188°C zersetzt.

IR (KBr): 2220 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$), 1590 cm^{-1} ($\nu_{C=C\ aromat.}$)

60 MHz-NMR ($CDCl_3$) : Multiplett 7.4 - 8.1 ppm (9 aromat. H), Quadruplett 4.48 ppm (2 H) J=7 cps, Triplett 1.50 ppm (3 H) J=7 cps

$C_{19}H_{14}N_6S$ (358.4)	ber.	C 63.7	H 3.9	N 23.4	S 9.0
	gef.	63.7	4.2	23.0	9.1

3. Literaturverzeichnis

[1] M.Regitz; Angew.Chem. 79 786 (1967)

[2] B.Eistert, M.Regitz, G.Heck, H.Schwall; Methoden der organ.Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl.Bd.X/4 S.493-610 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968

[3] O.Dimroth; Liebigs Ann.Chem. 373 356 (1910)

[4] T.Curtius, W.Klavehn; J.prakt.Chem. [2] 112 76 (1926)

[5] W.v.E.Doering, C.DePuy; J.Amer.chem.Soc. 75 5955 (1953)

[6] Zusammenfassungen siehe:
B.Eistert, M.Regitz, G.Heck, H.Schwall; Methoden der organ.Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl.Bd.X/4 S. 496-516 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968
W.Ried, H.Mengeler; Fortschr.chem.Forsch. 5 13 (1965)

[7] H.Balli,F.Kersting; Liebigs Ann.Chem. 647 1 (1961)

[8] H.Balli, V.Müller; Angew.Chem. 76 573 (1964)

[9] H.Balli, R.Löw; Tetrahedron Letters 1966 5821

[10] V.Müller; Diplomarbeit, TH Karlsruhe 1963

[11] T.Curtius; Ber.dtsch.chem.Ges. 31 2489 (1898)

[12] E.Ciganek; J.org.Chemistry 30 4198 (1965)

[13] U.Schöllkopf, P.Tonne,H.Schäfer, P.Markusch; Liebigs Ann.Chem. 722 45 (1969)

[14] E.Ciganek; J.org.Chemistry 35 862 (1970)

[15] D.Stadler; Dissertation, Univ. Saarbrücken 1966

[16] R.Mertz; Dissertation, Univ. Strassburg 1969

[17] H.Balli; Liebigs Ann.Chem. 647 11 (1961)

[18] H.Balli, R.Gipp; Liebigs Ann.Chem. 699 133 (1966)

[19] B.Hellrung; Diplomarbeit, Univ. Marburg 1968

[20] B.Hellrung; Dissertation, Univ. Basel 1969

[21] Th.Severin; Angew.Chem. 70 745 (1958)

[22] R.Dijkstra, H.Backer; Rec.trav.chim.Pays-Bas 73 569 (1954)

[23] W.Stilz, H.Pommer; DP 1'108'208 (7.12.1961), BASF

[24] O.Dimroth; Liebigs Ann.Chem. 364 183 (1908)

[25] O.Dimroth; Ber.dtsch.chem.Ges. 35 4044 (1902)

[26] W. Pelz; US-Pat. 2'950'273 (23.8.1960), Agfa AG

[27] Org.Syntheses 41 5 (1961)
[28] O.Dimroth; Liebigs Ann.Chem. 373 336 (1910)
[29] L.Bennett, H.Baker; J.org. Chemistry 22 707 (1957)
[30] S.Yamada, T.Mizoguchi, A.Ayata; Yakugaku Zaschi 77 452 (1957); C.A. 51 14697e
[31] W.Anschütz; Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1966
[32] Private Mitteilung von M.Regitz an H.Balli (Febr. 1970)
[33] R.Long; J.Amer.chem.Soc. 69 990 (1947)
[34] M.Regitz, D.Stadler; Liebigs Ann.Chem. 687 214 (1965)
[35] H.Dahn, H.Hauth; Helv.chim.acta 47 1424 (1964)
[36] W.Schulze; J.prakt.Chem. [4] 19 91 (1963)
[37] J.-P.Fleury, D.van Assche, A.Bader; Tetrahedron Letters 1965 1399
[38] H.Reimlinger; Chem.Ber. 97 339 (1964)
[39] M.Regitz,D.Stadler; Chem.Ber. 101 2351 (1968)
[40] H.Staudinger, O.Kupfer; Ber.dtsch.chem.Ges. 44 2207 (1911)
H.Staudinger, A.Gaule; Ber.dtsch.chem.Ges. 49 1897 (1916)
H.Staudinger, A.Gaule; Ber.dtsch.chem.Ges. 49 1951 (1916)
H.Staudinger, J.Goldstein; Ber.dtsch.chem.Ges. 49 1923 (1916)
[41] H.Hensel; Chem.Ber. 88 527 (1955)
[42] W.Ried, H.Lohwasser; Liebigs Ann.Chem. 683 118 (1965)
[43] J.Boyer, R.Borgers, L.Wolford; J.Amer.chem.Soc. 79 678 (1957)
[44] J.Bower, G.Ramage; J.chem.Soc. 1957 4506
[45] H.Reimlinger; Chem.Ber. 97 3493 (1964)
[46] M.Regitz; Angew.Chem. 77 428 (1965)
M.Regitz, A.Liedhegener; Chem.Ber. 99 2918 (1966)
[47] C.Grundmann, M.Fulton; Chem.Ber.97 566 (1964)
[48] J.Bladin; Ber.dtsch.chem.Ges. 18 1544, 2907 (1885)
J.Bladin; Ber.dtsch.chem.Ges. 19 2598 (1886)
[49] Private Mitteilung von M.Regitz an H.Balli (April 1968)
[50] S.Trippett, D.Walker; J.chem.Soc. 1959 3874
[51] G.Schiemenz, H.Engelhard; Chem.Ber. 94 578 (1961)
[52] H.Staudinger, J.Meyer; Helv.chim.acta 2 619 (1919)
[53] H.Bestmann, H.Buckschewski, H.Leube; Chem.Ber. 92 1345 (1959)

[54] H.Bestmann, L.Göthlich; Liebigs Ann.Chem. 655 1 (1962)
[55] E.Fahr; Liebigs Ann.Chem. 638 1 (1960)
[56] C.Pecile,A.Föffani,S.Ghersetti; Tetrahedron 20 823 (1964)
[57] P.Schuster, O.Polansky; Mh.Chem. 96 396 (1965)
[58] F.Kaplan, G.Meloy; Tetrahedron Letters 1964 2427
F.Kaplan, G.Meloy; J.Amer.chem.Soc. 88 95o (1966)
[59] I.Csizmadia, S.Houlden, O.Meresz, P.Yates; Tetrahedron 25 2121 (1969)
[60] E.Fahr; Liebigs Ann.Chem. 617 11 (1958)
[61] P.Yates, B.Shapiro, N.Yoda, J.Fugger; J.Amer.chem.Soc. 79 5756 (1957)

Curriculum vitae

Am 11.10.1943 wurde ich, Franz Hermann Rempfler, als Sohn des Landwirts Albert Rempfler und seiner Ehefrau Marie, geb. Sennhauser, in Appenzell (Schweiz) geboren. Der Wohnsitz meiner Eltern ist Appenzell.

Von 1950 bis 1956 besuchte ich die Primarschule in Appenzell, anschliessend die Kantonsschule Appenzell. Dort legte ich im Sommer 1963 die Maturitätsprüfung ab.

Im Wintersemester 1963/4 begann ich das Chemiestudium an der Universität Basel. Hier bestand ich im Herbst 1965 das 1.Vordiplomexamen, im Frühjahr 1966 das 2. Vordiplomexamen mit dem Nebenfach Astronomie. Nach bestandenem Diplomexamen begann ich im Wintersemester 1967/8 die Dissertation mit dem Thema: "Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat auf cyanaktivierte Methylenverbindungen" unter der Leitung von Prof. Dr. H.Balli am Institut für Farbenchemie der Universität Basel. Diese Arbeit beendete ich im Frühjahr 1970.

Seit September 1969 bin ich Assistent am Institut für Farbenchemie.

Während meiner Studienzeit wurde ich von folgenden Herren Professoren und Dozenten, denen ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche, ausgebildet:

H. Balli, P. Bearth, W. Becker, M. Brenner, H. Brintzinger, P. Buchner, H. Erlenmeyer†, S. Fallab, F. Gerson, C. Grob, P. Hemmerich, P. Huber, W. Jenny, E. Miescher, B. Prijs, P. Schiess, E. Schmid, H. Seiler, Ch. Tamm, M. Thürkauf, R. Wizinger, R. Zürcher